

PUBLICATION NUMBER : 60155660
PUBLICATION DATE : 15-08-85

APPLICATION DATE : 24-01-84
APPLICATION NUMBER : 59011493

APPLICANT : KAWASAKI STEEL CORP;

INVENTOR : GOTO MINOSHIGE;

INT.CL. : C23C 2/06 C22C 18/00 C23C 2/28

TITLE : GALVANNEALED STEEL SHEET HAVING EXCELLENT SECONDARY ADHESION OF COATED FILM AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To improve secondary adhesion of the coated film on the surface of a galvanized steel sheet in the stage of producing said sheet by thickening Cr and incorporating the same into the uppermost layer of an Fe-Zn alloy plating layer.

CONSTITUTION: Zn contg. 0.02~2.0wt% Cr is hot dipped at least on one surface of a steel plate at 20~100g/m² coating weight. The steel sheet is immediately put into a heating treatment furnace and is heated for 6~30sec at 500~600°C, by which the galvanized steel sheet consisting of the Zn-Fe alloy plating layer contg. 8~15% Fe concn. is produced. The Cr in the hot dipping layer is thickened in the uppermost part of the plating layer during such heating treatment, thus forming the plating layer contg. 10~400mg Cr in 15g/m². The deterioration of the coated film during the use period and the deterioration of the adhesion of the coated film owing to corrosion at the boundary between the coated film and the plating surface are thus prevented in the case of painting such galvanized steel sheet.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-155660

⑤ Int. Cl.⁴C 23 C 2/06
C 22 C 18/00
C 23 C 2/28

識別記号

庁内整理番号

6926-4K
6411-4K
6926-4K

④ 公開 昭和60年(1985)8月15日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑥ 発明の名称 塗膜の2次密着性が優れたガルバニールド鋼板およびその製造方法

⑦ 特 願 昭59-11493

⑧ 出 願 昭59(1984)1月24日

⑨ 発 明 者 川 辺 順 次 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
 ⑨ 発 明 者 後 藤 実 成 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
 ⑩ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
 ⑪ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔

明 細 書

1. 発明の名称

塗膜の2次密着性が優れたガルバニールド鋼板およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) めっき層の最表層15g/m²中に10mg以上400mg以下のクロムを含有することを特徴とする

塗膜の2次密着性が優れたガルバニールド鋼板。

(2) 鋼板の少なくとも一方の面に0.02~2.0 wt %のクロムを含有する亜鉛めっき層を形成し、かかる後に鉄-亜鉛合金相の成長を促進させるための加熱処理を行うことを特徴とする塗膜の2次密着性が優れたガルバニールド鋼板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、塗膜の2次密着性が優れたガルバニールド鋼板およびその製造方法に関するものである。

ガルバニールド鋼板は、亜鉛めっき直後または暫時の後に加熱処理を加えることによって、主と

して金属亜鉛からなるめっき層を主として鉄-亜鉛合金からなるめっき層に変えたもので、通常その目付量は20~100g/m²である。その特性が塗装後の耐食性、スポット溶接性などに関して比較的優れることおよび比較的安価であることなどの理由で、ガルバニールド鋼板は自動車、家電機器、建材等の分野で多量に使用されている。これらの工業分野では、製品に寿命延長(すなわち耐食性の向上)および製品外観の改善を目的として、用いたガルバニールド鋼板上に各種塗装を施すのが通例である。

塗装された製品はそれぞれの用途に供せられ、各種自然環境下に長期間晒される。この間、ガルバニールド鋼板のめっき層-塗膜界面においては、塗膜の劣化、界面の腐食などによる塗膜密着性(これを、塗装後短時間内での密着性と区別して、一般的には2次密着性という)の劣化をきたすことが多い。このために塗膜が剥落することもあり、製品寿命の短命化、外観の劣化などの問題を惹き起す。このようなことから、ガルバニール

ド鋼板の塗膜の2次密着性を改善することは重要な課題である。

ガルバニールド鋼板の塗膜の2次密着性の向上を図る方法として、塗装前に燐酸塩処理、クロメート処理などのいわゆる化成処理を行う技術が多数開発されている。しかし、例えば、クロメート処理はクロム酸塩の水溶液をスプレー法、浸漬法またはロールコート法により鋼板表面に供給し、酸化クロム、クロム酸塩などからなる薄皮膜を鋼板表面に形成させるものであるが、この方法は処理液がクロム公害の発生源になること、薄皮膜または薄皮膜が付着しているめっき層の一部が例えばプレス加工により破壊されることによつて、2次密着性の改善効果が軽減されること、および上述の各工業分野で広く用いられるスポット溶接において溶接火花を発生し、同時に溶接電極を激しく損耗することなどの重大な欠点を有している。

本発明は上述した実情に鑑みてなされたもので、公害を発生することなく、また溶接電極を殆

ど損耗することなく、従来のクロメート処理による効果以上に優れた塗膜の2次密着性を有し、安価で、かつ従来のガルバニールド鋼板の有する優れた特性を保持したガルバニールド鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明者等の研究の結果、めっき層中に微量のクロムを含有させた後、通常の加熱処理を施すことにより、

- (1) Fe-Zn合金の成長と同時にクロムのめっき表層部への拡散、濃化が進行すること、
 - (2) 最表層部のクロム濃度が加熱処理前の平均クロム濃度よりも著しく高まること、
 - (3) その結果、塗膜の2次密着性およびめっき層の加工性が著しく改善されること、
- などの知見を得て、本発明に至った。

すなわち、本発明は、めっき層の最表層15g/m²中に10mg以上400mg以下のクロムを含有することを特徴とする塗膜の2次密着性が優れたガルバニールド鋼板を提供するものである。

本発明はまた、鋼板の少なくとも一方の面に

0.02~2.0 wt%のクロムを含有する亜鉛めっき層を形成し、かかる後に鉄-亜鉛合金相の成長を促進させるための加熱処理を行うことを特徴とする塗膜の2次密着性が優れたガルバニールド鋼板の製造方法を提供するものである。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明において、クロム量をめっき層の最表層15g/m²中のクロム量で規制するのは、塗膜の2次密着性が、めっき層の最表層の重量15g/m²中のクロム量で表わした時、そのクロム量と最も良く対応することに基づく。すなわち、本発明者等の研究の結果、めっき層を最表層から鋼板素地方向へ希硫酸等で溶解し、めっき層の溶出重量毎にクロム量を分析定量したクロム量既知のガルバニールド鋼板について、溶出重量別のクロム量と2次密着性との関係を求めたところ、溶出重量15g中のクロム量を基準に2次密着性を評価した時のバラツキ幅が最も小さいことが判ったことに基づく。

また、最表層15g中のクロム量を10mg以上

400mg以下に規制するのは以下の理由による。すなわち、塗膜の2次密着性はクロム量約10mg未満にあつては本発明の目標水準に達し得ず、約10mg以上ではじめて達成可能となる。従つて、クロム量の下限は10mgとする。また、400mgを上限とするのは、クロム量が10mg以上では2次密着性はクロム量の増加につれて改善されるが、約400mgで飽和し、これをこえてもクロム量を増加させることの特段の効果が認められなくなること、およびスポット溶接時の損耗が400mgを超えると激しくなって電極寿命が短くなることなどの理由で、クロム量の上限は400mgとする。

また、本発明は、亜鉛めっき層中に0.02~2.0 wt%のクロムを含有させた後、通常の加熱処理を施すことによつて、鉄-亜鉛合金相の成長とクロムのめっき表層部への拡散、濃化とを促進するガルバニールド鋼板の製造方法を提供する。本発明において、亜鉛めっき層中に含有させるクロム量を0.02~2.0 wt%の範囲に規制するのは、本発明

者等の研究結果から、ガルバニール鋼板の目付量にもよるが、このクロム量範囲が加熱処理後のガルバニール鋼板のめっき最表層15g中に10~400mg拡散濃化させるに足る必要最小限量であることが判明したのに基づく。なお、亜鉛めっき層中に含有させるクロム量を最小限とするのは、クロムが比較的高価であること、含有させる作業において、そのコストがクロム量が多くなるほど上昇することなどのクロム量を不必要に多くすることによる製造コスト上昇が、2次密着性の優れたガルバニール鋼板を安価に製造するという本発明の目的の主旨に反するからである。

また、通常の加熱処理によって、クロムがめっき最表層部へ拡散濃化する機構について、本発明者等は以下のように推察した。

クロムを含有する亜鉛めっき層は加熱処理によって、加熱開始初期には鋼板素地中の鉄と亜鉛めっき層中の亜鉛との相互拡散反応によって、鉄-亜鉛合金相が成長する。このとき、相互拡散反応端(すなわち、亜鉛からなる層と合金相からな

る層との界面)には、 Fe_2Cr の反応に殆ど関与しないクロムは濃化する。加熱処理完了時には、反応端はめっき最表層に達し、めっき全層が鉄-亜鉛合金相からなる。これと同時にクロムの殆どはめっき層の最表層部へ濃化する。このようにクロムを含有する亜鉛めっき層に加熱処理を施すことによって、鉄-亜鉛合金相の成長とクロムの最表層部方向への濃化とが同時に進行し、その結果、塗膜の2次密着性が著しく優れたガルバニール鋼板が製造されるのである。

また、めっき層中にクロムを含有させた後、加熱処理を施すことによって得られるガルバニール鋼板は、従来のガルバニール鋼板に比べめっき層加工性が向上する。この理由について定かではないが、クロムを含有するガルバニール鋼板のめっき層を構成する鉄-亜鉛合金結晶は微細で、かつ密であることが確認されたことから、これがめっき層加工性の向上に寄与しているものと思われる。

クロムをめっき層中に含有させる方法について

て、本発明者等の研究によれば、予めクロムを含有する亜鉛塊を溶製し、これを通常の溶融亜鉛めっき浴に溶解して、このめっき浴中で鋼板表面上にめっきすることによって結果的に含有させることができる。また、電解法によって亜鉛めっきとクロムめっきとを前後して付着させることによって、クロムを亜鉛めっき層中に含有させることができる。なお、溶融亜鉛中に0.8wt%以上のクロムを含有させるには長時間を要し、また完全に溶解させることが困難であるが、このような場合、電解法を用いると容易となることも判った。

次に本発明を実施例につき具体的に説明する。

(実施例1)

ゼンジマータイプの溶融亜鉛めっきラインにおいて、低炭素アルミニウムキルド鋼板(板厚0.8mm)を、クロム濃度を0~0.8%の範囲の各水準に調整した溶融亜鉛めっき浴(アルミニウム濃度0.18%、浴温480℃)中に浸漬めっきし、目付量を片面20~100g/m²の範囲の各水準に調整

した後、直ちに加熱処理炉に導き、一般的な加熱条件(板温500~600℃、加熱時間6~30秒間)で加熱し、鉄濃度8~15%の各種ガルバニール鋼板を製造した。

これらについて、(1+49)希硫酸でめっき最表面から鋼板素地方向へと段階的に溶解し、溶液中に含まれるFe, Zn, Crの各量を原子吸光光度法で定量した。また、同時に塗膜の2次密着性、スポット溶接性およびめっき層の加工性の評価を一般的な下記の各試験方法により行なった。

(1) 塗膜の2次密着性

一般的な脱脂、水洗、乾燥の各処理を順次行なった後、これにカチオン型電着塗装(焼付後膜厚20μm)を行なったものを試験片とし、これを50℃の温水中に24時間浸漬後、室内放置24時間を1サイクルとして10サイクルを繰返し行なった試験片について、試験面が凸側となるようデュボン衝撃試験(荷重1Kg、撃心径1/2インチφ、高さ50cm)を行い、これにセロテープを貼り付け剥がして、テープ上に付着した塗膜片

の量で比較評価した。

- 5…塗膜片の付着なし
- 4…塗膜片微量
- 3…塗膜片少量
- 2…塗膜片多量
- 1…塗膜片極めて多量

(2) スポット溶接性

1対のクロム鋼合金製電極により、3秒間に1回の割合で連続打点を行なってナゲット形成が不能になるまでの打点数で比較評価した。

- ◎…5000点以上
- …3000～5000点
- △…1500～3000点
- ×…1500点未満

(3) めっき層の加工性

試験面を内側として90°曲げし、これにセロテープを貼り付け剥がしてテープ上に付着した亜鉛粉の量を、下記の基準で作成した限度見本と比較評価した。

- 5…亜鉛粉の付着なし

- 4…亜鉛粉少量
- 3…亜鉛粉少量
- 2…亜鉛粉多量
- 1…亜鉛粉極めて多量

第1表は、加熱処理前のめっき層中のクロム濃度とガルバニールド鋼板のめっき最表層15g/m²中のクロム量(μg)との関係を示す。この表より、クロム量を0.02～0.8wt%の範囲にすることによって、ガルバニールド鋼板のめっき最表層15g/m²中のクロム量を本発明の範囲10μg以上400μg以下とすることが可能であることが判る。

第1図は、ガルバニールド鋼板のめっき層の溶解しためっき量(Fe+Zn)と塗膜2次密着性との関係を示す。この図から、2次密着性のバラツキの幅は溶解めっき量が約15g/m²のとき最小であることが判る。

第2図は、最表層15g/m²中のクロム量と塗膜2次密着性との関係を示す。この図より、2次密着性はクロム量が0～20μgの範囲(第2b図参

照)では、10μgまではクロム量の増加につれて急激に改善され、約10μgでほぼ本発明の目標水準に達し、10μgをこえると10μg以下ほどではないが、クロム量の増加につれて改善される。クロム量が20μg以上(第2a図参照)ではクロム量の増加につれて改善されるが、約400μgでほぼ飽和することが判る。

第2表は、最表層15g/m²中のクロム量とスポット溶接性との関係を示す。この表から、スポット溶接性はクロム量約400μgをこえるとクロム量の増加につれて著しく劣化することが判る。

第3表は、従来のガルバニールド鋼板および本発明のガルバニールド鋼板のめっき層の加工性を示す。この表から、本発明のガルバニールド鋼板は従来のガルバニールド鋼板に比べめっき層の加工性が著しく優れていることが判る。

(実施例2)

低炭素アルミニウムキルド鋼板(板厚0.7mm)に脱脂、水洗、乾燥の各処理を施した後、これに

無水クロム酸70g/l、硫酸0.3g/lでなる電解クロムめっき浴および塩化亜鉛240g/l、塩化アンモニウム260g/lでなる電解亜鉛めっき浴で順次クロムめっきと亜鉛めっきを行い、水洗乾燥後直ちに加熱処理炉に導き、一般的な加熱条件(板温500～800℃、加熱時間4～30秒間)で加熱し、鉄濃度8～15%の各種ガルバニールド鋼板を製造した。

これらについて、加熱処理前のクロム濃度とガルバニールド鋼板のめっき最表層15g/m²中のクロム量との関係および塗膜の2次密着性を調べた。なお、クロム量の定量および塗膜の2次密着性の評価試験方法は実施例1と同様に行なった。

第4表は、加熱処理前のクロム濃度とめっき最表層15g/m²中のクロム量との関係を示す。この表より、クロム濃度を0.02～2.0wt%の範囲にすることによって、めっき最表層15g/m²中のクロム量を10μg以上400μg以下とすることが可能であることが判る。また、塗膜の2次密着性に関

しても、めっき最表層1μm中のクロム量が本
発明の範囲範囲内のものはいずれも本発明の目標
水準以上であることが確認された。

第 1 表

単位 : mg

クロム含有量 wt% 目付量 g/m ²	0.02	0.04	0.07	0.10	0.15	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
20	3	8	11	17	22	34	48	62	87	112
40	8	14	24	32	50	58	88	112	163	212
60	10	21	35	48	63	91	128	171	233	301
80	14	28	44	62	92	118	178	220	311	388
100	18	33	60	71	111	122	188	238	362	487

第 2 表

クロム量 (mg)	10	50	100	200	300	400	450	500
スポット溶接性	◎	◎	◎	◎	◎	○～△	△	×

第 4 表

クロム含有量 wt% 目付量 g/m ²	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
20	3	8	18	33	85	178	268	375
40	8	14	30	51	149	322	488	689
60	8	20	50	88	230	388	628	888
80	12	31	58	122	321	677	888	1100

第 3 表

本発明品 A (クロム濃度 0.02 wt%)	4 , 5 , 4 , 5 , 5
本発明品 B (同上 0.08 wt%)	5 , 5 , 5 , 5 , 5
本発明品 C (同上 0.5 wt%)	5 , 5 , 5 , 5 , 5
本発明品 D (同上 1.0 wt%)	4 , 4 , 4 , 4 , 5
本発明品 E (同上 2.0 wt%)	4 , 4 , 4 , 4 , 4
従来品 F (クロム濃度 0 wt%)	1 , 2 , 2 , 2 , 2
従来品 G (同上 0 wt%)	2 , 2 , 3 , 2 , 2

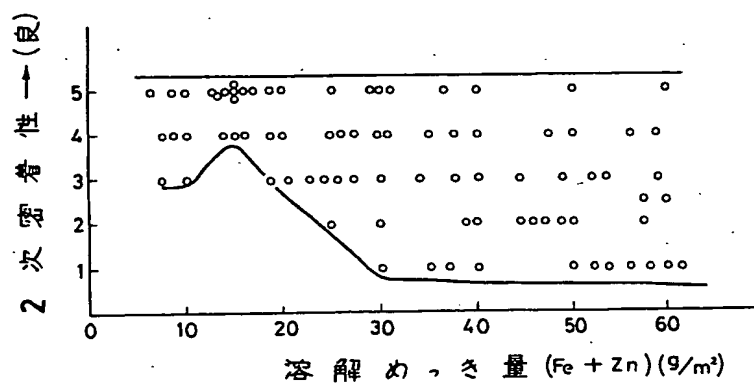
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は溶解クロムめっき量と塗膜の 2 次密着性との関係を示すグラフ、第 2 a 図はめっき最表面層 15 g/m² 中のクロム量と塗膜の 2 次密着性との関係を示すグラフ、第 2 b 図は第 2 a 図の部分拡大したグラフである。

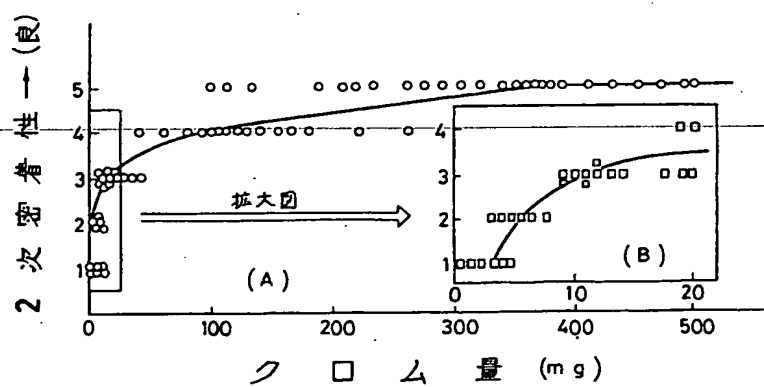
特 許 出 願 人 川崎製鉄株式会社
 代理人 弁理士 渡 辺 望 総



第1図



第2図



手続補正 (方式)

昭和59年5月18日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第11493号

2. 発明の名称

鍍膜の2次密着性が優れたガルバニールド鋼板およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

名 称 (125) 川崎製鉄株式会社

4. 代理人 〒101 電話864-4498

住 所 東京都千代田区岩本町3丁目2番2号

千代田岩本ビル 4階

氏 名 (8015) 弁理士 渡 辺 望 鈴

5. 補正命令の日付

昭和59年4月24日

6. 補正の対象

明細書の「図面の簡単な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙の通り

特開昭60-155660(8)

7. 補正の内容

明細書第18頁第3行~第6行の「第2a図

・・・である。」を次の通り訂正する。

「第2図はめっき最表層15g/㎡中のクロム量
と鍍膜の2次密着性との関係を示すグラフで
ある。」